

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 232 772**  
**A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87100949.4**(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C22C 1/00** , B22F 9/04(22) Anmeldetag: **23.01.87**(30) Priorität: **05.02.86 DE 3603549**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.08.87 Patentblatt 87/34**(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB**(71) Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft Berlin und München**  
**Wittelsbacherplatz 2**  
**D-8000 München 2(DE)**(72) Erfinder: **Schultz, Ludwig, Dr. Dipl.-Phys.**  
**Amselweg 22**  
**D-8526 Bubenreuth(DE)**  
Erfinder: **Hellstern, Egon, Dipl.-Phys.**  
**Rieterstrasse 53**  
**D-8500 Nürnberg(DE)**(54) **Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen amorphen Materials unter Vornahme eines Mahlprozesses.**

(57) Mit dem Verfahren ist ein pulverförmiges amorphes Material herzustellen, wobei mindestens zwei pulverförmige Ausgangskomponenten mittels eines Mahlprozesses mechanisch legiert werden. Um eine mechanisch nicht-zulegierbare Bor-Komponente dennoch zulegieren zu können, ist erfindungsgemäß vorgesehen, daß den Ausgangskomponenten eine pulverförmige Bor-Komponente beigemischt wird, daß dann dieses Pulvergemisch dem Mahlprozeß unterzogen wird, wobei eine amorphe Legierungskomponente aus den Ausgangskomponenten mit ein-oder angelagerten feinen Partikeln der Bor-Komponente ausgebildet wird, und daß schließlich das so entstandene Mischpulver einer Glühbehandlung unterhalb der Kristallisationstemperatur der amorphen Legierungskomponente zum Eindiffundieren des Bors in die amorphe Legierungskomponente ausgesetzt wird.

**EP 0 232 772 A1**

## Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen amorphen Materials unter Vornahme eines Mahlprozesses

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen amorphen Materials, bei dem mindestens zwei pulverförmige, zumindest zum Teil kristalline Ausgangskomponenten mittels eines Mahlprozesses mechanisch legiert werden. Ein derartiges Verfahren zur Herstellung einer amorphen Legierung ist z.B. in der Veröffentlichung "Applied Physics Letters", Vol. 43, No. 1, 1.12.1983, Seiten 1017 bis 1019 beschrieben.

Amorphe, auch als "metallische Gläser" oder "glasartige Metalle" bezeichnete Materialien sind seit längerem allgemein bekannt (vgl. z.B. "Zeitschrift für Metallkunde", Bd. 69, 1978, Heft 4, Seiten 212 bis 220, oder "Elektrotechnik und Maschinenbau", 97. Jg., Sept. 1980, Heft 9, Seiten 378 bis 385). Bei diesen Materialien handelt es sich im allgemeinen um spezielle Legierungen, die aus mindestens zwei vorbestimmten, auch als Legierungskomponenten bezeichneten Ausgangselementen oder -verbindungen mittels besonderer Verfahren herzustellen sind. Entsprechend ihrer Zusammensetzung werden diese Legierungen anhand des Periodensystems der Elemente im allgemeinen in zwei Klassen aufgeteilt:

1. Metall-Metalloid-Systeme, wobei als Metall Elemente wie Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Zr, Ti usw. und als Metalloid B, Si, C, N, P, Ge usw. in Frage kommen.

2. Metall-Metall-Systeme, bei denen das erste Metallelement aus der Gruppe der späten Übergangsmetalle wie z.B. Fe, Ni, Co, Cu usw. und das zweite Element aus der Gruppe der frühen Übergangselemente wie Zr, Ti, Nb usw. oder aus der Gruppe der Seltenen Erden oder Actiniden zu entnehmen ist.

Derartige amorphe Legierungen weisen anstelle eines kristallinen ein glasartiges, amorphes Gefüge auf und besitzen eine Reihe von außergewöhnlichen Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen wie z.B. hoher Verschleiß oder Korrosionsbeständigkeit, große Härte und Zugfestigkeit bei gleichzeitig guter Duktilität sowie gegebenenfalls besondere magnetische Eigenschaften. Außerdem lassen sich über den Umweg des amorphen Zustandes mikrokristalline Materialien mit interessanten Eigenschaften herstellen (vgl. z.B. DE-PS 28 34 425).

Ein seit längerem bekanntes Verfahren zur industriellen Herstellung neuer Werkstoffe ist das sogenannte "mechanische Legieren" (vgl. z.B. "Metallurgical Transactions", Vol. 5, August 1974, Seiten 1929 bis 1934, oder "Scientific American", Vol. 234, 1976, Seiten 40 bis 48). Bei diesem

Verfahren werden Pulver der Ausgangselemente oder -verbindungen der gewünschten Legierung gemeinsam in einer Kugelmühle zu einem Mischpulver gemahlen. Der Mahlprozeß wird dabei solange durchgeführt, bis eine homogene Legierung der beteiligten Komponenten entstanden ist.

Aus der eingangs genannten Veröffentlichung (Appl.Phys. Lett.) ist es nun bekannt, dieses Verfahren des mechanischen Legierens auch zur Herstellung amorpher Metalle der vorstehend aufgeführten zweiten Klasse und insbesondere von Übergangsmetall-Übergangsmetall-Systemen in Pulverform vorzusehen. Dementsprechend konnten z.B. Pulver aus amorphem NiNb hergestellt werden. Die durch mechanisches Legieren hergestellten amorphen Metalle entsprechen im allgemeinen in ihren Eigenschaften denen, die durch das sogenannte Schmelzspinnverfahren (englisch: melt spinning) erzeugt werden (vgl. auch z.B. die genannten Veröffentlichungen "Z.Metallkde." und "E.u.M."). Allerdings kann der Konzentrationsbereich, in dem Glasbildung erfolgt, weit größer als beim Schmelzspinnverfahren sein. Außerdem ist das Verfahren des mechanischen Legierens sehr kostengünstig, und die entsprechenden Pulver haben eine sehr saubere Oberfläche und damit eine sehr gute Reaktivität, die z.B. bei Sinterprozessen, aber auch bei katalytischen Anwendungen vorteilhaft ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, das eingangs genannte Verfahren dahingehend auszugestalten, daß mit ihm auch amorphe Metall-Metalloid-Systeme, die Bor als das Metalloid enthalten, unter Anwendung des Verfahrens des mechanischen Legierens hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst,

-daß den Pulvern aus den Ausgangskomponenten eine pulverförmige Bor-Komponente aus elementarem Bor oder aus einer Bor-Verbindung oder -Legierung beigemischt wird,

-daß dann dieses Pulvergemisch dem Mahlprozeß unterzogen wird, wobei eine amorphe Legierungskomponente aus den Ausgangskomponenten mit ein-oder angelagerten feinen Partikeln der Bor-Komponente ausgebildet wird,

und  
-daß schließlich das so entstandene Mischpulver einer Glühbehandlung unterhalb der Kristallisationstemperatur der amorphen Legierungskomponente zum Eindiffundieren des Bors in die amorphe Legierungskomponente ausgesetzt wird.

Bei der Erfindung wird von der bekannten Tatsache ausgegangen, daß die Anwendung des Verfahrens des mechanischen Legieren in bekannter Weise bei Verwendung von Bor-Pulvern nicht zum Erfolg führt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Bor aufgrund seiner großen Härte mechanisch nicht legierbar ist. Die mit der Erfindung verbundenen Vorteile sind somit insbesondere darin zu sehen, daß es trotz dieser Schwierigkeiten möglich ist, amorphe Materialien aus speziellen Metall-Metalloid-Systemen herzustellen, wobei den pulverförmigen Ausgangskomponenten auch Bor-Pulver zugemischt und das Verfahren des mechanischen Legierens eingesetzt werden kann. Die Metall-Metalloid-Systeme zeichnen sich dabei gegenüber Metall-Metall-Systemen z.B. durch eine weit höhere Härte, aber auch durch ihre besonderen magnetischen und korrosiven Eigenschaften aus, so daß ihnen hinsichtlich ihrer technischen Anwendungsmöglichkeiten besondere Bedeutung zukommt.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Die Erfindung wird nachfolgend noch weiter anhand der Herstellung von amorphem Pulver aus einer besonderen Metall-Metall-Bor( $M_1M_2B$ )-Legierung erläutert.

Bei diesem Legierungstyp können für  $M_1$  und  $M_2$  ganz allgemein die pulverförmigen Ausgangskomponenten in elementarer Form oder in Form von Legierungen oder Verbindungen vorgesehen werden, deren Legierung  $M_1, M_2$  durch das bekannte mechanische Legieren in amorpher Form zu erhalten ist. Bei  $M_1$  und  $M_2$  kann es sich insbesondere um Übergangsmetalle wie Fe und Zr handeln. Dementsprechend sei als Ausführungsbeispiel ein metallisches Glas aus einer ternären Legierung FeZrB angenommen.

Zur Herstellung von amorphem Pulver aus dieser Legierung werden zunächst Pulver der beiden Ausgangskomponenten Fe und Zr sowie B-Pulver zusammen mit gehärteten Stahlkugeln in einen geeigneten Mahlbecher gegeben, wobei das Mengenverhältnis der drei Pulversorten dieses Pulvergemisches durch die vorbestimmte resultierende atomare Konzentration des aus diesen Pulvern herzustellenden Materials bestimmt ist. Dabei werden für das amorphe Pulver der Zusammensetzung  $(Fe_{1-x}Zr_x)_{1-y}B_y$  vorteilhaft Anteile (in Atom-%) der drei Komponenten mit  $20 \leq x \leq 80$  und mit  $4 \leq y \leq 30$  gewählt. So kann beispielsweise ein Gewichtsverhältnis der drei elementaren Pulver vorgesehen werden, das nach dem Legieren der Zusammensetzung  $Fe_{60}Zr_{20}B_{20}$  entspricht. Die Größe der einzelnen Pulver kann zwar beliebig sein; jedoch ist eine ähnliche Größenverteilung der beiden beteiligten Ausgangskomponenten in einem

Bereich zwischen 5  $\mu m$  und 1 mm, vorzugsweise zwischen 50  $\mu m$  und 0,5 mm zweckmäßig. Außerdem sollte das B-Pulver möglichst fein sein, wobei vorteilhaft eine Größe der Pulverpartikel unter 10  $\mu m$ , vorzugsweise unter 1  $\mu m$  gewählt wird. Dabei kann es sich um weitgehend amorphes B-Pulver handeln. Die drei Pulver mit entsprechenden Pulverpartikelgrößen werden in eine Planetenkugelmühle (Marke Fritsch: Typ "Pulverisette-5") gegeben, deren beispielsweise 100 Stahlkugeln Durchmesser von jeweils mm aufweisen. Mit einer Variation des Kugeldurchmessers und der Kugelanzahl läßt sich dabei die Mahlintensität beliebig beeinflussen. Auch die Mahlgeschwindigkeit und das Verhältnis der Stahlkugeln zur Pulvermenge sind weitere Parameter, die die zu einer Amorphisierung notwendige Mahldauer bestimmen. Um eine Oberflächenoxidation der Teilchen zu verhindern, wird der aus Stahl bestehende Mahlbehälter der Mühle unter Schutzgas, beispielsweise unter Argon, gehalten und erst nach Beendigung des Mahlprozesses wieder geöffnet. Während des Mahlprozesses bilden sich zunächst fein geschichtete Pulverkörner, die aus Fe- und Zr-Schichten bestehen. Dabei werden die B-Teilchen sowohl an den Fe/Zr-Grenzflächen, als auch in den elementaren Metallen eingelagert. Mit fortschreitender Mahldauer wird diese Schichtstruktur immer feiner, bis am Ende des Mahlprozesses nach etwa 10 bis 30 Stunden amorphes FeZr vorliegt, in oder an dessen Pulverteilchen B-Teilchen ein- bzw. angelagert sind. Die einzelnen Pulverteilchen dieses so entstandenen Mischpulvers haben dabei einen Durchmesser von etwa 10 bis 200  $\mu m$ .

Das so einmal gebildete amorphe FeZr-Material, das eine Legierungskomponente der herzustellenden ternären Legierung darstellt, verfügt über eine gute thermische Stabilität, so daß eine Glühung bei Temperaturen bis 600°C nicht zu einer Kristallisation führt. Dementsprechend wird also das so erzeugte Mischpulver einer Glühbehandlung unterhalb der Kristallisationstemperatur der amorphen Legierungskomponente FeZr aus den beiden Ausgangskomponenten Fe und Zr einige Stunden lang unterzogen. Nach etwa 4 Stunden bei 600°C sind die B-Atome in das amorphe FeZr hineindiffundiert, wobei sich amorphes  $Fe_{60}Zr_{20}B_{20}$  gebildet hat. Die Amorphizität dieses so gebildeten Pulvers läßt sich durch Röntgenuntersuchungen nachweisen.

Das so erfindungsgemäß hergestellte Pulver eines Metall-Metalloid-Systems kann dann noch durch Kompaktierung und gegebenenfalls in weiteren Formgebungsschritten in bekannter Weise zu einem Körper oder Werkstück mit der gewünschten Form und Abmessung weiterverarbeitet

werden. Dieser Körper weist dabei die für das amorphe Material charakteristischen Eigenschaften wie z.B. große Festigkeit bei hohen Temperaturen auf.

Das anhand des vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiels erläuterte erfindungsgemäße Verfahren ist beschränkt auf Legierungen, die aus drei oder mehr Komponenten bzw. Elementen bestehen. Dabei müssen mindestens zwei der metallischen Komponenten durch mechanisches Legieren amorphisierbar sein. Hierzu sollte die eine Ausgangskomponente  $M_1$  ein spätes Übergangsmetall wie z.B. Fe, Ni, Co, Cu, Au, Re, Cr, Mn und die zweite Ausgangskomponente  $M_2$  ein frühes Übergangsmetall wie z.B. Zr, Ti, Hf, W, Nb, V, Mo oder ein Seltene-Erden-Metall oder ein Actiniden-Metall sein. Das für das erfindungsgemäße Verfahren vorgesehene Bor braucht nicht immer nur in elementarer Form vorgesehen zu sein, sondern kann gegebenenfalls auch partiell durch ein anderes Metalloid wie Si, P, C, Ge ersetzt werden. Aus thermodynamischen Gründen werden die Metalloid-Komponenten vorteilhafterweise in elementarer Form zugegeben, wobei das Bor auch in amorpher Form vorliegen kann. In speziellen Fällen lassen sich jedoch diese Elemente auch in Form von Legierungen oder Verbindungen wie z.B. als intermetallische Phasen  $Fe_2B$  oder  $FeB$  hinzufügen.

### Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen amorphen Materials, bei dem mindestens zwei pulverförmige, zunächst zumindest zum Teil kristalline Ausgangskomponenten mittels eines Mahlprozesses mechanisch legiert werden, **dadurch gekennzeichnet**,

-daß den Pulvern aus den Ausgangskomponenten eine pulverförmige Bor-Komponente aus elementarem Bor oder aus einer Bor-Verbindung oder -Legierung beigemischt wird,

-daß dann dieses Pulvergemisch dem Mahlprozeß unterzogen wird, wobei eine amorphe Legierungskomponente aus den Ausgangskomponenten mit ein-oder angelagerten feinen Partikeln der Bor-Komponente ausgebildet wird, und

-daß schließlich das so entstandene Mischpulver einer Glühbehandlung unterhalb der Kristallisationstemperatur der amorphen Legierungskomponente zum Eindiffundieren des Bors in die amorphe Legierungskomponente ausgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ausgangskomponenten gewählt werden, mit denen ein amorphes Metall-Metall-System zu bilden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als erste Ausgangskomponente ein Metall aus der Gruppe der späten Übergangsmetalle im Periodensystem gewählt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als zweite Ausgangskomponente ein Metall aus der Gruppe der frühen Übergangsmetalle oder der Seltenen Erden oder der Actiniden im Periodensystem gewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß von Ausgangskomponenten mit Teilchengrößen zwischen  $5\text{ }\mu\text{m}$  und  $1\text{ mm}$ , vorzugsweise zwischen  $50\text{ }\mu\text{m}$  und  $0,5\text{ mm}$  ausgegangen wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine pulverförmige Bor-Komponente mit Teilchengrößen unter  $10\text{ }\mu\text{m}$ , vorzugsweise unter  $1\text{ }\mu\text{m}$  beigemischt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ausgangskomponenten Fe und Zr vorgesehen werden, wobei die in Atom-% zu messenden Anteile der Komponenten in dem amorphen Pulver der Zusammensetzung  $(Fe_{1-x}Zr_x)_{1-y}B_y$  den Beziehungen genügen:  
 $20 \leq x \leq 80$ ;  
 $4 \leq y \leq 30$ .

8. Verfahren nach Anspruch 7, daß das Pulvergemisch aus den Ausgangskomponenten und der B-Komponente mindestens 10, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Stunden lang gemahlen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Glühbehandlung zwischen etwa  $500^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  vorgenommen wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 0949

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                   |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|--|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                               | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| E                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | EP-A-0 200 079 (SIEMENS A.G.)<br>* Patentansprüche 1-14 *                                                                                                                                                                         | 1-9                                       | C 22 C 1/00<br>B 22 F 9/04                |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | ---<br>CHEMICAL ABSTRACTS, Band 103,<br>Nr. 17, 28. Oktober 1985, Seite<br>719, Zusammenfassung Nr.<br>152451f, Columbus, Ohio, US; &<br>JP-A-60 91 601 (SUMITOMO SPECIAL<br>METALS CO.) 23.05.1985                               | 1-9                                       |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | ---<br>WO-A-8 402 926 (CALIFORNIA<br>INSTITUTE OF TECHNOLOGY)<br>* Patentansprüche 1,4,9,10 *                                                                                                                                     | 1-9                                       |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | ---<br>APPLIED PHYSICS LETTERS, Band<br>43, Nr. 11, 1. Dezember 1983,<br>Seiten 1017 -1020, American<br>Institute of Physics, Woodbury,<br>GB; C.C. KOCH et al.:<br>"Preparation of "amorphous" Ni60<br>Nb40 mechanical alloying" |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | ---<br>US-A-3 785 801 (J.S. BENJAMIN)<br><br>* Spalte 34, Zeile 63 - Spalte<br>35, Zeile 3 *                                                                                                                                      |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | --- -/-                                                                                                                                                                                                                           |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                   |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                   | Abschlußdatum der Recherche<br>29-04-1987 | Prüfer<br>SCHRUERS H. J.                  |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| <table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table> |                                                                                                                                                                                                                                   |                                           |                                           | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | A : technologischer Hintergrund |  | O : nichtschriftliche Offenbarung |  | P : Zwischenliteratur | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze |  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist                                                                                                                               |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument                                                                                                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument                                                                                                                                                                                       |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A : technologischer Hintergrund                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                   |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| O : nichtschriftliche Offenbarung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                   |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| P : Zwischenliteratur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                                                                                                                                               |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                   |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                                   |  |                       |                                                                     |                                                              |  |



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                     | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 3, 21. Juli 1975, Seite 235, Zusammenfassung Nr. 31785c, Columbus, Ohio, US; K.P. TSOMAYA: "Electron microscopic and electron diffraction studies of dispersed boron powders" & POROSHK. METALL. 1975, Nr. 3, Seiten 6-10<br><br>----- |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)    |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                         | Abschlußdatum der Recherche<br>29-04-1987 | Prüfer<br>SCHRUERS H. J.                  |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| <table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table> |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                           |                                           | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | A : technologischer Hintergrund |  | O : mündliche Offenbarung |  | P : Zwischenliteratur | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze |  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist                                                                                                                                                                     |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument                                                                                                                                                                                                                               |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument                                                                                                                                                                                                                             |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| A : technologischer Hintergrund                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| O : mündliche Offenbarung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| P : Zwischenliteratur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                                                                                                                                                                                     |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                           |                                           |                                   |                                                                                                     |                                                |                                           |                                                                                                   |                                             |                                 |  |                           |  |                       |                                                                     |                                                              |  |